

Requested Patent: JP2002356734A

Title: HARD METAL ALLOY, AND CUTTING TOOL USING IT ;

Abstracted Patent: JP2002356734 ;

Publication Date: 2002-12-13 ;

Inventor(s): SHIBATA DAISUKE ;

Applicant(s): KYOCERA CORP ;

Application Number: JP20010162939 20010530 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: C22C29/08; B22F7/00; B22F7/04; C04B35/56; C04B41/87 ;

Equivalents: ;

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hard metal alloy of which the hardness and thermal conductivity in a high-temperature region of BR/FONT

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-356734

(P2002-356734A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 2 C 29/08		C 2 2 C 29/08	4 G 0 0 1
B 2 2 F 7/00		B 2 2 F 7/00	G 4 K 0 1 8
	7/04	7/04	G 4 K 0 2 9
C 0 4 B 35/56		C 0 4 B 41/87	N
41/87		C 2 3 C 14/16	B

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-162939(P2001-162939)

(22)出願日 平成13年5月30日(2001.5.30)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72)発明者 柴田 大輔

鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内

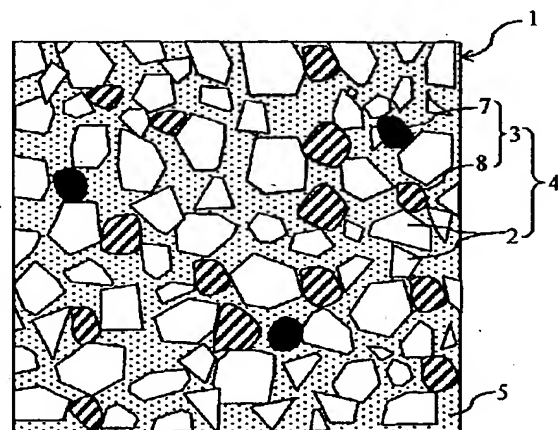
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超硬合金およびそれを用いた切削工具

(57)【要約】

【課題】 硬度、および特に500℃以上の高温域での熱伝導率を高めた超硬合金、およびこれを用いて、ステンレス鋼等の難削材の切削に対しても優れた耐摩耗性、耐塑性変形性および耐久損性を有する切削工具を提供する。

【解決手段】 炭化タングステン相2と、周期律表第4a、5a、6a族金属の群から選ばれる少なくとも2種の炭化物、窒化物および炭窒化物からなる固溶体相3と、少なくとも1種の鉄属金属を含有する結合相5とからなり、固溶体相3として、少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相7を含み、炭化タングステン相2の平均粒径 $d_1$ に対する前記Zr-Nb固溶体相7の平均粒径 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )が0.5~2の超硬合金1を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化タングステン相と、周期律表第4a、5a、6a族金属の群から選ばれる少なくとも2種の炭化物、窒化物および炭窒化物からなる固溶体相と、少なくとも1種の鉄属金属を含有する結合相とからなり、前記固溶体相として、少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相を含み、前記炭化タングステン相の平均粒径 $d_1$ に対する前記Zr-Nb固溶体相の平均粒径 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )が0.5~2であることを特徴とする超硬合金。

【請求項2】 前記Zr-Nb固溶体相の含有量が、全量中1~10体積%であることを特徴とする請求項1記載の超硬合金。

【請求項3】 前記固溶体相のうち、Zr-Nb固溶体相以外の固溶体相の総含有量が、全量中1~10体積%であることを特徴とする請求項1または2記載の超硬合金。

【請求項4】 前記周期律表第4a、5a、6a族金属のうちのTaの含有量が、全量中、TaC換算で1重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の超硬合金。

【請求項5】 前記炭化タングステン相を60~95体積%の比率で含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の超硬合金。

【請求項6】 前記結合相を1~20体積%の比率で含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか記載の超硬合金。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか記載の超硬合金からなる切削工具。

【請求項8】 表面に、周期律表第4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、TiAlN、TiZrN、ダイヤモンドおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の群から選ばれる少なくとも1種の被覆層を単層または複数層形成してなることを特徴とする請求項7記載の切削工具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削工具等に使用される高強度かつ高靱性を有し、特にステンレス鋼をはじめとする難削材の切削に適する炭化タングステン基超硬合金およびそれを用いた切削工具に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、金属の切削加工に広く用いられている超硬合金は、炭化タングステンを主体とする硬質相と、コバルト等の鉄族金属の結合相からなるWC-Co系合金、もしくは上記WC-Co系に周期律表第4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物等固溶体相を分散せしめた系が知られている。これらの超硬合金は、切削工具として、主に鋳鉄や炭素鋼等の切削に利用されているが、最近ではステンレス鋼の切削への利用も進められている。ステンレス鋼は耐食性、耐酸化

性、耐熱性に優れるといった特性を有するため、幅広い分野で使用され、加工量も年々増加している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ステンレス鋼は加工硬化が発生しやすく熱伝導率が低くて発熱しやすく、かつ切削工具との反応性が高い為に難削材として知られており、従来の切削工具を用いてステンレス鋼を切削した場合、切削工具の摩耗が大きく工具寿命が短くなるという問題があった。

【0004】したがって、本発明の目的は、特に500℃以上の高温域での熱伝導率および強度を高めた超硬合金を提供すること、かつこれを用いて、ステンレス鋼等の難削材の切削に対しても優れた耐摩耗性、耐塑性変形性および耐欠損性を有する切削工具を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に対して検討した結果、炭化タングステン相と鉄族金属系の結合相とを含有する超硬合金において、固溶体相として少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相を析出せしめるとともに、前記炭化タングステン相の平均粒径 $d_1$ に対する前記Zr-Nb固溶体相の平均粒径 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )を0.5~2の範囲内に制御することによって、超硬合金の熱伝導率および高温強度を高めることができ、かつこれを切削工具として用いることによって、ステンレス鋼等の難削材の切削に対しても優れた耐摩耗性、耐塑性変形性および耐欠損性を有する切削工具が得られることを知見した。

【0006】すなわち、本発明の超硬合金は、炭化タングステン相と、周期律表第4a、5a、6a族金属の群から選ばれる少なくとも2種の炭化物、窒化物および炭窒化物からなる固溶体相と、少なくとも1種の鉄属金属を含有する結合相とからなり、前記固溶体相として、少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相を含み、前記炭化タングステン相の平均粒径 $d_1$ に対する前記Zr固溶体相の平均粒径 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )が0.5~2であることを特徴とするものである。

【0007】ここで、前記Zr-Nb固溶体相の含有量が、全量中1~10体積%であること、前記固溶体相のうち、Zr-Nb固溶体相以外の固溶体相の総含有量が、全量中1~10体積%であることが望ましい。

【0008】また、前記周期律表第4a、5a、6a族金属のうちのTaの含有量が、全量中、TaC換算で1重量%以下であっても優れた工具特性を有する超硬合金となる。

【0009】さらに、前記炭化タングステン相を60~95体積%の比率で含有すること、前記結合相を1~20体積%の比率で含有することが望ましい。

【0010】また、本発明の切削工具は、上記超硬合金からなり、特に、該超硬合金の表面に、周期律表第4

a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、TiAlN、TiZrN、ダイヤモンドおよび $Al_2O_3$ の群から選ばれる少なくとも1種の被覆層を単層または複数層形成してなることが望ましいものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の超硬合金について、その模式図である図1を基に説明する。図1によれば、超硬合金1は、炭化タングステン相2と、周期律表第4a、5a、6a族金属の群から選ばれる少なくとも2種の炭化物、窒化物および炭窒化物からなる固溶体相3とからなる硬質相4と、少なくとも1種の鉄属金属を主成分として含有する結合相5とから構成されている。

【0012】本発明によれば、固溶体相3として、少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相7を含み、かつ炭化タングステン相2の平均粒径 $d_1$ に対するZr-Nb固溶体相7の平均粒径 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )が0.5~2であることが大きな特徴であり、これによって、超硬合金1の硬度および熱伝導率を高めることができ、かつこれを切削工具として用いることによって、ステンレス鋼等の難削材の切削に対しても優れた耐摩耗性、耐塑性変形性および耐欠損性を有する切削工具が得られる。

【0013】すなわち、Zr-Nb固溶体相7を含有しない場合には、超硬合金1の硬度および熱伝導率が低下するために、これを切削工具として用い、ステンレス鋼等の難削材の切削を行った場合には、切削温度が著しく上昇することから、超硬合金1の硬度が低下し工具の耐摩耗性、耐塑性変形性が低下する。

【0014】また、炭化タングステン相2の平均粒径 $d_1$ とZr-Nb固溶体相7の平均粒径 $d_2$ との比( $d_2/d_1$ )が0.5よりも小さいと、超硬合金1の熱伝導率が低下して、切削温度が上昇して超硬合金1の耐摩耗性が低下し、逆に炭化タングステン相2の平均粒径 $d_1$ とZr-Nb固溶体相7の平均粒径 $d_2$ との比( $d_2/d_1$ )が2よりも大きいと、Zr-Nb固溶体相7の析出が過剰となるため超硬合金1の強度が低下し工具損傷が大きくなるおそれがある。

【0015】ここで、Zr-Nb固溶体相7は、ZrまたはNbを主成分とし、特にZrおよびNbの総量がZr-Nb固溶体相7中の総金属量に対して、50重量%以上、特に70重量%以上の炭化物、窒化物および炭窒化物からなり、さらに、耐欠損性、耐熱衝撃性、被削材との耐溶着性、耐摩耗性をバランスよく維持して工具としての切削性能を高めるために、Zr-Nb固溶体相7中のZr/(Zr+Nb)で表されるモル比が0.1~0.95、特に0.3~0.8であることが望ましい。

【0016】また、Zr-Nb固溶体相7中には、結合相5とのなじみをよくして強度および熱伝導率を高めるために、周期律表第4a、5a、6a族金属のうち、ZrまたはNb以外の金属(Ti、V、Cr、Mo、T

a、W)の群から選ばれる1種、特にWおよび/またはTiが総量で30体積%以下の比率で含有されていてもよい。なお、本発明における固溶体相3中の各金属成分の含有比率は、エネルギー分散型X線分析(EDS)によって求めることができる。

【0017】さらに、熱伝導率と合金強度および硬度を両立させるという点で、Zr-Nb固溶体相7の含有量は、超硬合金1全量に対して、1~10体積%の割合で含有されることが望ましく、Zr-Nb固溶体相7の組成はZr/(Zr+Nb)のモル比で0.3~0.9、特に0.5~0.8であることが望ましい。

【0018】また、固溶体相3としては、Zr-Nb固溶体7以外に、周期律表第4a、5a、6a族金属のうち、ZrまたはNb以外の金属(Ti、V、Cr、Mo、Ta、W)群から選ばれる1種、特にTiを主体とする炭化物、窒化物および炭窒化物からなる他の固溶体相8が1種以上存在することが、超硬合金1の高温特性、特に高温における耐酸化性を維持する点で望ましい。

【0019】なお、固溶体相3のうち、Zr-Nb固溶体相7以外の他の固溶体相8の総含有量は、高温における耐酸化性と超硬合金1の強度および硬度を両立させるという点で、超硬合金1全量中1~10体積%であることが望ましい。

【0020】さらに、本発明によれば、超硬合金1全量中の前記周期律表第4a、5a、6a族金属のうちのTaの含有量が、全量中、TaC換算で0.8重量%以下、特に0.5重量%以下、さらには不可避不純物以外を実質上含有しない場合においても、優れた耐摩耗性、耐塑性変形性および耐欠損性を維持することができ、すなわち、他の原料に比較して非常に高価なTa原料を用いることなく、ビッカース硬度(Hv)が1400以上、破壊靱性( $K_{Ic}$ )12MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 以上、3点曲げ強度2500MPa以上、800℃における熱伝導率70W/m $\cdot$ K以上の優れた熱的および機械的特性を有する超硬合金1となる。

【0021】一方、炭化タングステン相2は、WCで表される六方晶形の結晶からなり、特に平均粒径0.5~3 $\mu$ mの多角形状で超硬合金1中に分散している。なお、本発明における結晶の平均粒径とは、超硬合金1の断面における走査型顕微鏡写真(SEM)にて観察される十分な内部をインターセプト法にて測定した値を指す。

【0022】また、本発明によれば、高硬度、高強度、高靱性で、かつ高熱伝導率を維持するために、超硬合金1全量中の炭化タングステン相2の含有比率がWC換算で60~95体積%、特に80~90体積%の比率で含有することが望ましい。

【0023】他方、超硬合金1中には、合金強度および耐欠損性の保持の点で、炭化タングステン相2の間に存

在する結合相5としては、Co、Ni、Fe等の鉄族金属を主成分として、特に80重量%以上の割合で含有するが、結合相5の含有比率が超硬合金1全体に対して1～20体積%、特に10～15体積%であることが望ましい。

【0024】(製造方法)また、上述した超硬合金を製造するには、まず、例えば平均粒径0.5～10 $\mu$ mの炭化タングステン粉末を80～90重量%、平均粒径0.5～10 $\mu$ mのZrおよびNbの炭化物、窒化物および炭窒化物粉末またはその固溶体粉末を総量で0.1～10重量%、平均粒径0.5～10 $\mu$ mのZrおよびNb以外の周期律表4a、5a、6a族金属(Ti、V、Cr、Mo、Ta、W)の炭化物、窒化物および炭窒化物粉末もしくはこれら金属2種以上の固溶体粉末を総量で0.1～10重量%、平均粒径0.5～10 $\mu$ mの鉄族金属を5～15重量%、さらには所望により、金属タングステン(W)粉末、あるいはカーボンブラック(C)を混合する。

【0025】次に、上記混合粉末を用いて、プレス成形、鋳込成形、押出成形、冷間静水圧プレス成形等の公知の成形方法によって所定形状に成形した後、0.1～15Paの真空中、1～20℃/分で昇温し、1350～1500℃で0.2～5時間、特に0.5～2時間焼成することによって上述した超硬合金を得ることができる。

【0026】また、上述した本発明の超硬合金は、高硬度、高強度、高熱伝導率の優れた機械的特性および熱的特性を有することから、金型、耐摩耗部材、高温構造材料、等に適応可能であり、中でも切削工具、さらにはステンレス鋼等の難削材用の切削工具として好適に使用可能である。

【0027】また、本発明の切削工具は、上述した超硬合金の表面に、周期律表第4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、TiAlN、TiZrN、ダイヤモンドおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の群から選ばれる少なくとも

1種の被覆層を単層または複数層形成したものであってもよい。

【0028】なお、超硬合金に前記被覆層を形成するには、所望により、超硬合金の表面を研磨、洗浄した後、従来公知のPVD法やCVD法等の薄膜形成法を用いればよい。また、被覆層の厚みは0.1～20 $\mu$ mであることが望ましい。

【0029】

【実施例】(実施例)表1に示す平均粒径の炭化タングステン(WC)粉末、平均粒径1.2 $\mu$ mの金属コバルト(Co)粉末および平均粒径2.0 $\mu$ mの表1に示す化合物粉末を表1に示す比率で添加、混合して、プレス成形により切削工具形状(SDK42)に成形した後、焼成温度より500℃以上低い温度から10℃/分の速度で昇温して、1500℃で1時間焼成して超硬合金を作製した。

【0030】得られた超硬合金の任意断面5箇所について、走査型電子顕微鏡により反射電子像を観察し、20 $\mu$ m×20 $\mu$ mの任意領域におけるNb-Zr固溶体相および炭化タングステン相についてルーゼックス画像解析法により、平均粒径および含有比率を算出した。なお、EDS分析の結果、本発明に従う試料No. 2～6では、いずれもZr/(Zr+Nb)のモル比が0.3～0.8を満足することを確認した。また、同様にして他の固溶体相および結合相の含有比率を算出した。結果は表1に示した。

【0031】また、試験片の厚み2.5mm、3点曲げスパンを10mmとする以外はJISR1601に準拠して800℃における3点曲げ強度を測定した。さらに、 $\phi$ 10mm厚み2.0mmの試験片を用いてJISR1611に準拠したレーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した。結果は表1に示した。

【0032】

【表1】

試料 No.	原料組成				WC相		Nb-Zr固溶体相		$d_2/d_1$	他の固溶体相 vol%	結合相 vol%	高温(800℃) 抗折強度 MPa	高温(800℃) 熱伝導率 W/mK
	WC 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	wt%	Co wt%	他の添加物 種類 wt%	平均粒径 $d_1$ ( $\mu\text{m}$ )	vol%	平均粒径 $d_2$ ( $\mu\text{m}$ )	vol%					
* 1	1.5	85	10	TiC 5	1.2	70.5	-	-	-	13.2	16.3	850	50
* 2	1.5	80	13	TiC 5 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 1 VC 1	1.0	65.0	-	-	-	14.5	20.5	920	52
3	1.5	80	10	TiC 3 TaC 3 NbC 2 ZrC 2	1.8	65.2	1.8	7.0	1.0	9.2	18.6	1150	65
4	1.5	90	5	TiC 2 NbC 2 ZrC 1	1.0	80.0	0.8	5.5	0.8	5.5	9.0	1020	70
5	1.5	80	13	TiC 2 NbC 2 ZrC 3	2.2	65.5	3.3	9.2	1.5	5.0	20.3	1280	68
6	1.5	85	8	TiC 2 NbC 2 ZrC 3	1.6	72.0	1.8	9.3	1.2	5.2	13.5	1200	72
* 7	3	90	5	TiC 2 NbC 2 ZrC 1	2.8	80.1	0.8	5.1	0.3	5.5	9.3	960	56
* 8	0.5	85	5	TiC 2 NbC 3 ZrC 4 VC 1	0.8	71.5	2.4	12.6	3.0	6.8	9.1	750	70

【0033】また、得られた各超硬合金の表面に、PVD法により膜厚 $2\mu\text{m}$ のTiN膜を成膜して切削工具を作製した。

【0034】そして、この切削工具を用いて下記の条件によりステンレス鋼の切削を15分間行い、切削工具のフランク摩耗量および境界損傷量を測定した。なお、切削試験中にフランク摩耗量が $0.2\text{mm}$ あるいは境界損傷量が $0.5\text{mm}$ に達した場合にはその切削時間を測定した。さらに、切削試験後の工具の刃先を観察し、変形や損傷の有無を確認した。結果は表2に示した。

被削材：ステンレス鋼(SUS304)

工具形状：SDK42

切削速度：200m/分

送り速度：0.2mm/刃

切り込み：2mm

その他：水溶性切削液使用

【0035】

【表2】

試料 No.	フランク摩耗 mm (min)	境界損傷 量 mm	欠損・変形 の有無
* 1	0.18	0.62	有り
* 2	×(8min)	×(8min)	有り
3	0.12	0.26	無し
4	0.08	0.35	無し
5	0.15	0.2	無し
6	0.1	0.18	無し
* 7	0.16	0.55	無し
* 8	0.24	0.26	有り

【0036】表1、2の結果より、Nb-Zr固溶体相を含有しない試料No. 1および2では、耐摩耗性および

び耐欠損性が悪いものであった。また、炭化タングステン相(WC)の平均粒径 $d_1$ とNb-Zr固溶体相の平均粒径 $d_2$ との比 $d_2/d_1$ が0.5より小さい試料No. 7では、熱伝導率が低下し、切削温度の上昇とともに硬度が低下し、耐摩耗性が低下した。一方、炭化タングステン相(WC)の平均粒径 $d_1$ とNb-Zr固溶体相の平均粒径 $d_2$ との比 $d_2/d_1$ が2より大きい試料No. 8では析出した粗大なNb-Zr固溶体相により合金強度が低下し、欠損を生じた。

【0037】これに対して、本発明に従い、Nb-Zr固溶体相を含有せしめるとともに、炭化タングステン相(WC)の平均粒径 $d_1$ とNb-Zr固溶体相の平均粒径 $d_2$ との比 $d_2/d_1$ が0.5~2である試料No. 2~6では、いずれもフランク摩耗量 $0.15\text{mm}$ 以下の優れた耐摩耗性および耐欠損性を有するものであった。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の超硬合金によれば、固溶体相として、少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相を含み、かつ炭化タングステン相の平均粒径 $d_1$ に対するZr-Nb固溶体相の平均粒径 $d_2$ の比( $d_2/d_1$ )が0.5~2とすることによって、超硬合金の硬度および熱伝導率を高めることができ、かつこれを切削工具として用いることによって、ステンレス鋼等の難削材の切削に対しても優れた耐摩耗性、耐塑性変形性および耐欠損性を有する切削工具を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超硬合金の模式図である。

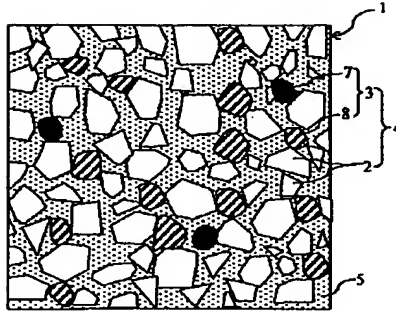
【符号の説明】

- 1 超硬工具
- 2 炭化タングステン相

3 固溶体相  
4 硬質相  
5 結合相

7 Nb-Zr固溶体相  
8 他の固溶体相

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
// C 23 C 14/16

識別記号

F I  
C 04 B 35/56

キーワード(参考)  
U

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA24 BA37 BA57 BA60  
BA69 BB03 BB24 BB37 BB57  
BB60 BB69 BC13 BC52 BC54  
BC72 BD03 BD11 BD12 BD18  
BE01  
4K018 AD06 FA14 FA24 KA15  
4K029 AA02 AA04 BA34 BA44 BA54  
BA55 BA58 BA60 BB02 BD05

19. Japan Patent Office (JP)  
 12. Laid-open Patent Gazette (A)  
 11. Laid-open Patent Application Hei 2002-356734 (P2002-356734A)  
 43. Date Published: December 13, 2002
- 

51.	Int. Cl. <sup>7</sup>	ID No.	FI	Theme Code (Ref)
	C 22 C 29/08		C 22 C 29/08	4G001
	B 22 F 7/00		B 22 F 7/00	G 4K018
	7/04		7/04	G 4K029
	C 04 B 35/56		C 04 B 41/87	N
	41/87		C 23 C 14/16	B
//	C 23 C 14/16		C 04 B 35/56	U

F Theme (Ref):

4G001 BA03 BA24 BA37 BA57 BA60  
 BA69 BB03 BB24 BB37 BB57  
 BB60 BB69 BC13 BC52 BC54  
 BC72 BD03 BD11 BD12 BD18  
 BE01  
 4K018 AD06 FA14 FA24 KA15  
 4K029 AA02 AA04 BA34 BA44 BA54  
 BA55 BA58 BA60 BB02 BD05

Examination Not Requested Yet  
 Number of Claims: 8 (Total 6 pages)

---

21. Application Number: 2001-162939 (P2001-162939)  
 22. Application Date: May 30, 2001  
 71. Applicant: Kyocera Corporation (000006633), No. 6 Takedashima Hatono-cho, Fushimi-ku, Kyoto City, Kyoto Prefecture  
 72. Inventor: Daisuke Shibata, Kagoshima Kawauchi Plant, Kyocera Corporation, No. 1810 Takagi-cho, Kawauchi City, Kagoshima Prefecture

54. Invention Title: Ultrahard Alloy and Cutting Tool Using It

57. ABSTRACT

Issue: To provide an ultrahard alloy with increased hardness and heat conductivity especially in the high-temperature region of 500°C and higher, and a cutting tool that uses it and has excellent wear resistance, plastic deformation resistance, and chipping resistance when cutting hard-to-cut materials such as stainless steel, etc.

Means of Solution: Manufacture an ultrahard alloy 1 consisting of a tungsten carbide phase 2, a solid solution phase 3 consisting of at least two of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals selected from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, and a binder phase 5 containing at least one iron metal; it contains a Zr-Nb solid solution phase 7 containing at least Zr and Nb as the solid solution phase 3, and the ratio of the



average particle diameter  $d_2$  of the aforesaid Zr-Nb solid solution phase 7 to the average particle diameter  $d_1$  of the tungsten carbide phase 2 ( $d_2/d_1$ ) is 0.5~2.

#### WHAT IS CLAIMED IS:

Claim 1: An ultrahard alloy comprising of a tungsten carbide phase, a solid solution phase consisting of at least two of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals selected from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, and a binder phase containing at least one iron metal; it contains a Zr-Nb solid solution phase containing at least Zr and Nb as said solid solution phase, and the ratio of the average particle diameter  $d_2$  of said Zr-Nb solid solution phase to the average particle diameter  $d_1$  of said tungsten carbide phase ( $d_2/d_1$ ) is 0.5~2.

Claim 2: An ultrahard alloy according to claim 1, wherein said Zr-Nb solid solution phase content is 1~10 vol% of the entirety.

Claim 3: An ultrahard alloy according to claim 1 or 2, wherein in said solid solution phase the total content of solid solution phase other than the Zr-Nb solid solution phase is 1~10 vol% of the entirety.

Claim 4: An ultrahard alloy according to any of claims 1~3, wherein the Ta content of said metals from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table is less than 1 wt% of the entirety when calculated as TaC.

Claim 5: An ultrahard alloy according to any of claims 1~4, wherein said tungsten carbide phase content is the percentage of 60~95 vol%.

Claim 6: An ultrahard alloy according to any of claims 1~5, wherein said binder phase content is the percentage of 1~20 vol%.

Claim 7: A cutting tool consisting of an ultrahard alloy as described in any of claims 1 through 6.

Claim 8: A cutting tool according to claim 7, wherein on its surface is formed at least one coating layer, as a single layer or multiple layers, selected from the group consisting of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, TiAlN, TiZrN, diamond, and  $Al_2O_3$ .

#### DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[0001]

##### Technical Field of the Invention

The present invention pertains to a tungsten-carbide-based ultrahard alloy having the high strength and high toughness used in cutting tools, etc., and particularly suitable for cutting hard-to-cut materials such as stainless steel, and to a cutting tool that uses it.

[0002]

##### Prior Art

Hitherto, the known ultrahard alloys widely used for cutting metals have consisted of a WC-Co alloy consisting of a hard phase that is primarily tungsten carbide and a binding phase of an iron metal such as cobalt, etc., or the aforesaid WC-Co alloy with a carbide, nitride, carbonitride, etc. solid solution phase of a metal from groups 4a, 5a, or 6a of the periodic table dispersed therein. These ultrahard alloys have been used as cutting tools for cutting mainly cast iron and carbon steel, etc., but in recent years they have come to be utilized for cutting stainless steel. Stainless steel has excellent

properties—corrosion resistance, oxidation resistance, heat resistance—so it is used in a wide range of fields and the amount of it processed is increasing year by year.

[0003]

Problems the Invention Is to Solve

Nevertheless, stainless steel is known as a hard-to-cut material because it is prone to work hardening, has low heat conductivity and easily heats up, and has high reactivity with a cutting tool. If stainless steel is cut using a conventional cutting tool, the cutting tool wears greatly and the tool life is short.

[0004]

Therefore the object of the present invention is to provide an ultrahard alloy with increased hardness and heat conductivity, especially in the high-temperature region of 500°C and higher, and a cutting tool that uses it and has excellent wear resistance, plastic deformation resistance, and chipping resistance when cutting hard-to-cut materials such as stainless steel, etc.

[0005]

Means for Solving the Problems

The present inventor studied the aforesaid problem, and as a result learned in an ultrahard alloy containing a tungsten carbide phase and an iron metal binder phase it was possible to increase the ultrahard alloy's heat conductivity and high-temperature strength by precipitating a Zr-Nb solid solution phase containing at least Zr and Nb as a solid solution phase and by controlling the ratio of the average particle diameter  $d_2$  of the aforesaid Zr-Nb solid solution phase to the average particle diameter  $d_1$  of the aforesaid tungsten carbide phase ( $d_2/d_1$ ) to within the range 0.5~2. He also learned that using this as a cutting tool made it possible to obtain a cutting tool with excellent wear resistance, plastic deformation resistance, and chipping resistance when cutting hard-to-cut materials such as stainless steel, etc.

[0006]

That is, the inventive ultrahard alloy is characterized as an ultrahard alloy comprising of a tungsten carbide phase, a solid solution phase consisting of at least two of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals selected from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, and a binder phase containing at least one iron metal; it contains a Zr-Nb solid solution phase containing at least Zr and Nb as the aforesaid solid solution phase, and the ratio of the average particle diameter  $d_2$  of the aforesaid Zr solid solution phase to the average particle diameter  $d_1$  of the aforesaid tungsten carbide phase ( $d_2/d_1$ ) is 0.5~2.

[0007]

Here, the aforesaid Zr-Nb solid solution phase content is preferably 1~10 vol% of the entirety, and in the aforesaid solid solution phase the total content of solid solution phase other than the Zr-Nb solid solution phase is preferably 1~10 vol% of the entirety.

[0008]

Also, it forms an ultrahard alloy with excellent cutting characteristics when the Ta content of the aforesaid metals from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table is less than 1 wt% of the entirety when calculated as TaC.

[0009]

Additionally, the aforesaid tungsten carbide phase content is preferably the percentage of 60~95 vol%, and the aforesaid binder phase content is preferably the percentage of 1~20 vol%.

[0010]

Also, the inventive cutting tool consists of the aforesaid ultrahard alloy. Preferably, on its surface is formed at least one coating layer, as a single layer or multiple layers, selected from the group consisting of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, TiAlN, TiZrN, diamond, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

[0011]

#### Configurations of the Invention

The inventive ultrahard alloy shall be explained based on FIG. 1, which is a schematic drawing thereof. According to FIG. 1, an ultrahard alloy 1 consists of a hard phase 4 consisting of a tungsten carbide phase 2 and a solid solution phase 3 consisting of at least two of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals selected from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, and a binder phase 5 containing at least one iron metal as its main component.

[0012]

According to the present invention, it is characterized in that it contains a Zr-Nb solid solution phase 7 containing at least Zr and Nb as the solid solution phase 3, and the ratio of the average particle diameter  $d_2$  of the aforesaid Zr-Nb solid solution phase 7 to the average particle diameter  $d_1$  of the tungsten carbide phase 2 ( $d_2/d_1$ ) is 0.5~2. This makes it possible to increase the hardness and heat conductivity of the ultrahard alloy 1, and by using this as a cutting tool it is possible to obtain a cutting tool with excellent wear resistance, plastic deformation resistance, and chipping resistance when cutting hard-to-cut materials such as stainless steel, etc.

[0013]

That is, the hardness and heat conductivity of the ultrahard alloy 1 decrease if the Zr-Nb solid solution phase 7 is not contained, so if this is used as a cutting tool and cuts a hard-to-cut material such as stainless steel, etc., the cutting temperature increases dramatically and the hardness of the ultrahard alloy 1 decreases and the tool's wear resistance and plastic deformation resistance decrease.

[0014]

Also, if the ratio of the average particle diameter  $d_2$  of the Zr-Nb solid solution phase 7 to the average particle diameter  $d_1$  of the tungsten carbide phase 2 ( $d_2/d_1$ ) is smaller than 0.5 the heat conductivity of the ultrahard alloy 1 decreases, the cutting temperature increases, and the wear resistance of the ultrahard alloy 1 decreases. Conversely, if the ratio of the average particle diameter  $d_2$  of the Zr-Nb solid solution phase 7 to the average particle diameter  $d_1$  of the tungsten carbide phase 2 ( $d_2/d_1$ ) is larger than 2.0 precipitation of the Zr-Nb solid solution phase 7 becomes excessive, so the strength of the ultrahard alloy 1 decreases and there may be too much tool chipping.

[0015]

Here, the main components of the Zr-Nb solid solution phase 7 are Zr or Nb. It preferably consists of a carbide, nitride, or carbonitride in which the total amount of Zr and Nb relative to the total metal content in the Zr-Nb solid solution phase 7 is 50 wt% or

higher, more preferably 70 wt% or higher. In addition, in order to maintain the balance between chipping resistance, thermal shock resistance, resistance to welding with the material being cut, and wear resistance and increase its cutting performance as a tool, the molar ratio expressed by  $Zr/(Zr+Nb)$  in the Zr-Nb solid solution phase 7 is preferably 0.1~0.95, and more preferably 0.3~0.8.

$$91.22 / 91.22 + 92.9$$

[0016]

Also, in order to improve affinity with the binder phase 5 and increase strength and heat conductivity, the Zr-Nb solid solution phase 7 may contain a metal other than Zr or Nb, selected from the periodic table group 4a, 5a, or 6a (Ti, V, Cr, Mo, Ta, W), particularly W and/or Ti, in the amount of 30 vol% of the entire amount. Furthermore, the content percentage of each metal component of the solid solution 3 in the present invention can be found by energy distribution X-ray analysis (EDS).

[0017]

In addition, from the perspective of providing heat conductivity and alloy strength and hardness, the Zr-Nb solid solution phase 7 content is preferably in a ratio of 1~10 vol% relative to the entire amount of ultrahard alloy 1, and the composition of the Zr-Nb solid solution phase 7 is such that the molar ratio  $Zr/(Zr+Nb)$  is preferably 0.3~0.9, and more preferably 0.5~0.8.

[0018]

Also, as the solid solution 3, in addition to Zr-Nb solid solution phase 7, having one more solid solution 8 or more consisting of a carbide, nitride, or carbonitride (particularly one whose main component is Ti) selected from a metal other than Zr or Nb (Ti, V, Cr, Mo, Ta, W) in groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table is preferred from the perspective of maintaining the high-temperature characteristics of the ultrahard alloy 1, particularly its oxidation resistance at high temperatures.

[0019]

Furthermore, the total content of the solid solution phase 8 other than the Zr-Nb solid solution phase 7 in the solid solution 3 is preferably 1~10 vol% of the entire ultrahard alloy 1 from the perspective of providing oxidation resistance at high temperatures and strength and hardness in the ultrahard alloy 1.

[0020]

In addition, according to the present invention, if the Ta content amid the metals of the aforesaid groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table in the entirety of the ultrahard alloy 1 is preferably 0.8 wt% or less of the total when calculated as TaC, and more preferably 0.5 wt% or less, and if it contains essentially nothing else except unavoidable impurities, it is possible to maintain excellent wear resistance, plastic deformation resistance, and chipping resistance. That is, the ultrahard alloy 1 has excellent thermal and mechanical characteristics—Vickers hardness (Hv) 1400 or higher, fracture toughness ( $K_{IC}$ ) 12 MPa/m<sup>1/2</sup> or higher, 3-point bending strength 2500 MPa or higher, heat conductivity 70 W/m-K or higher at 800°C—without using the starting material Ta, which is very expensive compared to other starting materials.

[0021]

On the other hand, the tungsten carbide phase 2 consists of hexagonal crystals represented by WC, and is dispersed in the ultrahard alloy 1 in polygonal form with average particle diameter 0.5~3 μm. Furthermore, the average particle diameter of the crystals in the present invention refers to values measured by the intercept method, using

details observed with a scanning electron microscope (SEM) photograph of a cross-section of the ultrahard alloy 1.

[0022]

Also, according to the present invention, in order to maintain high hardness, high strength, high toughness, and high heat conductivity, the content percentage of tungsten carbide phase 2 in the entire ultrahard alloy 1 is preferably the percentage of 60~95 vol%, more preferably 80~90 vol%.

[0023]

On the other hand, from the perspective of maintaining alloy hardness and chipping resistance in the ultrahard alloy 1, the binder phase 5 present between the tungsten carbide phase 2 contains as its main component an iron metal such as Co, Ni, Fe, etc. in the ratio of 80 wt% or higher, and the content percentage of the binder phase 5 relative to the entire ultrahard alloy 1 is preferably 1~20 vol%, and more preferably 10~15 vol%.

[0024]

#### Manufacturing Method

To manufacture the ultrahard alloy described above, first one mixes, for example, 80~90 wt% tungsten carbide powder with average particle diameter 0.5~10  $\mu\text{m}$ ; Zr and Nb carbide, nitride, and carbonitride powder or solid solution powder with average particle diameter 0.5~10  $\mu\text{m}$  and amounting to 0.1~10 wt% of the total amount; carbide, nitride, and carbonitride powder of a periodic table group 4a, 5a, or 6a metal other than Zr and Nb (Ti, V, Cr, Mo, Ta, W) or a solid solution powder of two or more of these metals with average particle diameter 0.5~10  $\mu\text{m}$  and amounting to 0.1~10 wt% of the total amount; iron metal with average particle diameter 0.5~10  $\mu\text{m}$  and amounting to 5~15 wt%, and additionally if desired metal tungsten (W) powder or carbon black (C).

[0025]

Next, using the aforesaid mixed powder, the predetermined shape is formed by a known forming method such as pressing, casting, extrusion, cold isostatic pressing, etc., after which it is placed in vacuum at 0.1~15 Pa with a heat increase rate of 1~20°C/minute, fired for 0.2~5 hours at 1350~1500°C, preferably for 0.5~2 hours, and the ultrahard alloy described above can be obtained.

[0026]

Also, the inventive ultrahard alloy described above has excellent mechanical characteristics and thermal characteristics—high hardness, high strength, high heat conductivity—so it can be employed as a mold, wear-resistant member, high-temperature structural material, etc., including cutting tools, and in addition it can be suitably used as a cutting tool for hard-to-cut materials such as stainless steel, etc.

[0027]

Also, the inventive cutting tool may have at least one coating layer, formed as a single layer or multiple layers, on the surface of the ultrahard alloy described above, selected from the group consisting of carbides, nitrides, and carbonitrides of metals from groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table, TiAlN, TiZrN, diamond, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

[0028]

Furthermore, forming the aforesaid coating layer on the ultrahard alloy may be done by polishing and washing the surface of the ultrahard alloy as desired, and then

using a known conventional thin film formation method such as PVD or CDV, etc. Also, the thickness of the coating layer is preferably 0.1~20  $\mu\text{m}$ .

[0029]

Embodiments

Embodiment

Tungsten carbide (WC) powder with the average particle diameters shown in Table 1, metal cobalt (Co) powder with average particle diameter 1.2  $\mu\text{m}$ , and the mixed powders shown in Table 1 with average particle diameter 2.0  $\mu\text{m}$  were added and mixed in the ratios shown in Table 1, formed into a cutting tool shape (SDK42) by pressing, and then the temperature was increased from a temperature 500°C lower than the firing temperature at a rate of 10°C/minute, and fired at 1500°C for one hour to manufacture the ultrahard alloy.

[0030]

Five arbitrary cross-sections of the resulting ultrahard alloy were observed as reflected electron images using a scanning electron microscope, and the average particle diameter and content percentage were calculated for the Nb-Zr solid solution phase and tungsten carbide phase in arbitrary 20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  regions using LUSEX [*phonetic spelling*] imaging analysis. Furthermore, the result of EDS analysis confirmed that samples No. 2~6 in accordance with the present invention all satisfied the Zr/(Zr+Nb) molar ratio of 0.3~0.8. The content percentages of other solid solution phases and the binder phase were also calculated. The results are shown in Table 1.

[0031]

Also, the three-point bending strength of specimens with thickness 2.5 mm and three-point bending span 10 mm and conforming to JISR1601 was measured at 800°C. In addition, the heat conductivity of specimens with diameter 10 mm and thickness 2.0 mm was measured by the laser flash method in conformance with JISR1611. The results are shown in Table 1.

[0032]

Table 1

Sample No.	Starting Material Composition				WC Phase		Nb-Zr Solid Solution Phase		d <sub>2</sub> /d <sub>1</sub>	Other Solid Solution Phase vol%	Binder Phase vol%	High-temp (800°) Deflection Strength, MPa	High-temp (800°) Heat Conductivity W/mK
	WC wt%	Co wt%	Other Additives Type	wt%	A.P.D. d(μm)	vol%	A.P.D. d <sub>2</sub> (μm)	vol%					
*1	1.5 85	10	TiC	5	1.2	70.5	---	---	---	13.2	16.3	850	50
*2	1.5 80	13	TiC Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> VC	5 1 1	1.0	65.0	---	---	---	14.5	20.5	920	52
3	1.5 80	10	TiC TaC NbC ZrC	3 3 2 2	1.8	65.2	1.8	7.0	1.0	9.2	18.6	1150	65
4	1.5 90	5	TiC NbC ZrC	2 2 1	1.0	80.0	0.8	5.5	0.8	5.5	9.0	1020	70
5	1.5 80	13	TiC NbC ZrC	2 2 3	2.2	65.5	3.3	9.2	1.5	5.0	20.3	1280	68
6	1.5 85	8	TiC NbC ZrC	2 2 3	1.6	72.0	1.8	9.3	1.2	5.2	13.5	1200	72
*7	3 90	5	TiC NbC ZrC	2 2 1	2.8	80.1	0.8	5.1	0.3	5.5	9.3	960	56
*8	0.5 85	5	TiC NbC ZrC VC	2 3 4 1	0.8	71.5	2.4	12.6	3.0	6.8	9.1	750	70

A.P.D. = Average particle diameter

Ti  
Ta  
Cr

[0033]

Also, a TiN film with film thickness 2  $\mu\text{m}$  was formed by PVD on the surface of each ultrahard alloy that was formed and cutting tools were manufactured.

[0034]

Next, stainless steel was cut for 15 minutes under the following parameters using these cutting tools, and cutting tool flank wear amount and boundary damage amount were measured. Furthermore, during the cutting tests the cutting time until the flank wear amount reached 0.2 mm or the boundary damage amount reached 0.5 mm was measured. In addition, the edge of the tool was observed after the cutting test, and the presence or absence of deformation and damage were checked. The results are shown in Table 2.

Cut material: Stainless steel (SUS304)

Tool shape: SDK42

Cutting speed: 200 m/minute

Feed speed: 0.2 mm/edge

Depth of cut: 2 mm

Other: Used water-based cutting fluid

[0035]

Table 2

Sample No.	Flank Wear mm (min)	Boundary Damage Amount mm	Presence/Absence of Chipping, Deformation
* 1	0.18	0.62	Yes
* 2	× (8 min)	× (8 min)	Yes
3	0.12	0.26	No
4	0.08	0.35	No
5	0.15	0.2	No
6	0.1	0.18	No
* 7	0.16	0.55	No
* 8	0.24	0.26	Yes

[0036]

According to the results of Tables 1 and 2, samples no. 1 and 2, which did not contain an Nb-Zr solid solution phase, had bad wear resistance and chipping resistance. Also, sample no. 7, in which the ratio  $d_2/d_1$  of tungsten carbide phase (WC) average particle diameter  $d_1$  and Nb-Zr solid solution phase average particle diameter  $d_2$  was smaller than 0.5, had lower heat conductivity, and hardness decreased with the rise in cutting temperature, and wear resistance was reduced. On the other hand, in sample no. 8, in which the ratio  $d_2/d_1$  of tungsten carbide phase (WC) average particle diameter  $d_1$  and Nb-Zr solid solution phase average particle diameter  $d_2$  was larger than 2, a coarse Nb-Zr solid solution phase precipitated, resulting in lower alloy hardness, and chipping occurred.

[0037]

In contrast to this, samples no. 2~6, which were in accordance with the present invention, contained an Nb-Zr solid solution phase, and the ratio  $d_2/d_1$  of tungsten carbide phase (WC) average particle diameter  $d_1$  and Nb-Zr solid solution phase average particle diameter  $d_2$  was 0.5~2.0, so each of them had excellent wear resistance and chipping resistance with the flank wear amount 0.15 mm or less.



[0038]

## Effect of the Invention

As described above, the inventive ultrahard alloy contains a Zr-Nb solid solution phase that contains at least Zr and Nb as a solid solution phase and makes the ratio ( $d_2/d_1$ ) of tungsten carbide phase (WC) average particle diameter  $d_1$  and Zr-Nb solid solution phase average particle diameter  $d_2$  0.5~2.0, so it is possible to increase the hardness and heat conductivity of the ultrahard alloy, and by using this as a cutting tool it is possible to obtain a cutting tool that has excellent wear resistance, plastic deformation resistance, and chipping resistance when cutting hard-to-cut materials such as stainless steel, etc.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1: A schematic diagram of the inventive ultrahard alloy.

## KEY TO CODES

- 1 Ultrahard alloy
- 2 Tungsten carbide phase
- 3 Solid solution phase
- 4 Hard phase
- 5 Binder phase
- 7 Nb-Zr solid solution phase
- 8 Other solid solution phase

FIG. 1